

26. 05. 2004

REC'D 11 JUN 2004

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0018888
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 26일
Date of Application
MAR 26, 2003

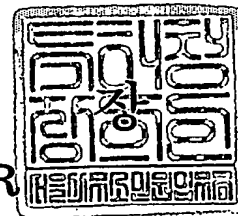
출원인 : 문상흠
Applicant(s)
MOON, Sang Heup

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 05 월 10 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0001
【제출일자】 2003.03.26
【발명의 명칭】 아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 P d-L a 촉매 및
이의 제조방법
【발명의 영문명칭】 Pd-La catalyst for selective hydrogenation of acetylene and
production method of the same
【출원인】
【성명】 문상흠
【출원인코드】 4-2003-008518-5
【대리인】
【성명】 강연승
【대리인코드】 9-1998-000132-7
【포괄위임등록번호】 2003-014321-7
【발명자】
【성명】 문상흠
【출원인코드】 4-2003-008518-5
【발명자】
【성명의 국문표기】 김우재
【성명의 영문표기】 KIM,Woo Jae
【주민등록번호】 741205-1011518
【우편번호】 135-010
【주소】 서울특별시 강남구 논현동 105번지 동현아파트 3동 207호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 강정화
【성명의 영문표기】 KANG,Jung Hwa
【주민등록번호】 720920-1067318
【우편번호】 110-130
【주소】 서울특별시 종로구 청진동 15번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

안인영

【성명의 영문표기】

AHN, In Young

【주민등록번호】

771124-2167615

【우편번호】

100-454

【주소】

서울특별시 중구 신당4동 동아약수하이츠아파트 110동 1708호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
강연승 (인)

【수수료】

【기본출원료】

18 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

4 항 237,000 원

【합계】

266,000 원

【감면사유】

개인 (70%감면)

【감면후 수수료】

79,800 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 에틸렌-아세틸렌 혼합가스 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-란타넘(Pd-La) 촉매와 이의 제조방법에 관한 것으로, 선택도가 높고, 비활성화 속도가 느린, 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 수소화 촉매는 팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 란타넘 함량이 0.035~5.2중량% (잔여 부분은 담체) 인 것을 특징으로 하며, (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정; (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 란타넘 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 란타넘을 담지시키는 공정; 및 (3) 상기 팔라듐과 란타넘이 담지된 담체(Pd-La 촉매)를 450~600℃의 수소와 접촉시켜 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

에틸렌, 아세틸렌, 선택적 수소화, 팔라듐, 란타넘, 선택도

【명세서】

【발명의 명칭】

아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 Pd-La 촉매 및 이의 제조방법{Pd-La catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1과 비교예 1-4에서 제조된 촉매에 대하여 아세틸렌의 수소화 반응에 대한 에틸렌 선택도를 조사한 결과이다. (각각의 실시예 또는 비교예에서 6개의 값은 좌측으로부터 시료가스와 수소의 혼합가스 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 ml/분·그램 촉매로 변화시킨 것임.)

도 2는 란타넘 함량에 따른 반응성을 알아보기 위하여 실시예 1, 4-7 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 사용하여 실시예 3과 동일한 조건 하에서 아세틸렌의 수소화 반응을 수행한 결과이다. (각각의 실시예 또는 비교예에서 6개의 값은 좌측으로부터 시료가스와 수소의 혼합가스 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 ml/분·그램 촉매로 변화시킨 것임.)

도 3은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 촉매에 대하여 수소화 반응을 실시하여 촉매의 비활성화 특성을 조사한 결과이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 아세틸렌이 함유된 에틸렌 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-란탄(Pd-La) 촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다.

- 5> 고분자 중합용 에틸렌은 주로 나프타를 열 분해하거나 에탄, 프로판, 부탄 등의 석유가스를 접촉 분해하여 제조하는데 상기 방법에 의해 제조된 에틸렌은 약 0.5~2.0중량%의 아세틸렌을 함유한다. 그런데 에틸렌에 함유된 아세틸렌은 촉매의 활성을 저하시킬 뿐만 아니라 고분자의 물성도 저하시키기 때문에 아세틸렌의 함량을, 바람직하게는, 2ppm 이하로 낮추어야 한다.
- 6> 현재 고순도 에틸렌은 수소화 촉매를 사용하여 에틸렌에 1% 정도 함유된 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 제조하고 있는데 수소화 촉매에서 가장 중요한 요소는 반응성(활성)과 함께 아세틸렌은 에틸렌으로 수소화시키면서 에틸렌은 에탄으로 수소화시키지 않는 선택도(selectivity)이다.
- 7> 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 반응에는 일반적으로 귀금속 촉매가 사용되고 있는데 특히, 팔라듐이 반응성과 선택도에 있어 우수한 것으로 알려져 있다. Bond 등에 의하면 ("Catalysis by metals" Academic Press, New York, 281-309, 1962), 전이금속 촉매의 선택도는 $Pd > Rh, Pt > Ni \gg Ir$ 의 순서로 낮아진다고 보고되어 있다.
- 8> 아세틸렌의 수소화 반응에서는 몰당 30-40 kcal의 열이 발생하는데 반응온도가 상승하면 아세틸렌의 전환율이 높아지지만 에틸렌 전환율도 함께 높아지고, 선택도도 변하게 되므로 반응온도를 적절한 범위에서 유지할 필요가 있다. 촉매와 반응기는 아세틸렌이 에틸렌으로 완전히 전환될 때, 15℃ 이내로 상승하도록 설계하는 것이 바람직하다.
- 9> 미국특허 제4,387,258호에는 팔라듐을 실리카에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있고, 미국 특허 제4,839,329호에는 팔라듐을 이산화티탄에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

- <10> 담체로는 실리카와 이산화티탄 외에 상업적으로 알루미나를 담체로 많이 사용하고 있는데 이러한 담지 촉매는 담체에 의한 부반응으로 탄소수가 4개 이상인 소위, 그린오일(green oil)이라고 불리는 올리고머가 생성되어 담체의 세공을 막거나 반응 활성점(active site)을 둘러싸므로써 촉매의 재생주기와 수명을 단축시키는 문제가 있다.
- <11> 수소화 촉매에서 또 하나의 중요한 문제는 촉매의 재생주기와 수명 외에 촉매의 선택도를 높이는 것이다.
- <12> 에틸렌의 수소화 반응속도가 아세틸렌의 수소화 반응속도보다 10-100배 빠른데도 불구하고(*Adv. in Catal.*, 15, 91-226(1964)) 아세틸렌이 선택적으로 수소화되는 것은 에틸렌보다 반응 활성점에 선택적으로 흡착되기 때문이다. 팔라듐에 대한 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 프로파디엔, 에틸렌, 프로필렌 등의 흡착특성을 조사한 결과, 흡착속도는 아세틸렌 > 디올레핀 > 올레핀 > 파라핀의 순서이고, 탈착속도는 그 역순임이 밝혀졌다. (*The Oil and Gas Journal*, 27, 66(1972))
- 3> 따라서 에틸렌에 함유된 아세틸렌을 수소화시킬 때 디올레핀을 첨가해주면 디올레핀이 에틸렌의 흡착을 방해하여 에틸렌은 수소화시키지 않고 아세틸렌을 선택적으로 수소화시킬 수 있다. 즉, 에틸렌의 흡착을 방해함으로써 아세틸렌의 선택도를 높이는 것인데 디올레핀과 같이 중간 정도의 흡착특성을 가지는 물질을 모데레이터(moderator)라 한다. 일산화탄소도 아세틸렌의 수소화 반응에서 디올레핀과 같이 모데레이터 역할을 하는데 디올레핀은 그 자체가 그린 오일이 되기도 하고, 반응 후 미반응 디올레핀을 분리해야 하는 문제가 있기 때문에 일산화탄소가 더 적합하다.
- > 미국특허 제3,325,556호 및 제4,906,800호에는 일산화탄소를 미량 첨가하여 아세틸렌 수소화 반응의 선택도를 높이는 방법이 개시되어 있다.

- <15> 그러나 모데레이터로 일산화탄소를 사용하는 경우에도 일산화탄소가 카르보닐화 반응을 일으켜 그런 오일을 생성시키기 때문에 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점은 그대로 남는다.
- <16> 그런오일이 생성되어 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점을 해결하기 위한 촉매로, 한국공개특허 제2000-0059743호에는 팔라듐 촉매에 티타늄을 담지시킨 팔라듐 티타늄(Pd-Ti) 촉매가 개시되어 있다. 이는 500℃정도의 고온 환원과정에서 나타나는 이산화티탄과 팔라듐간의 강한 금속-담체간 상호작용(strong metal support interaction, SMSI)을 이용한 것으로, 촉매의 선택도가 약 20% 정도 향상되고, 비활성화도 느리게 진행되는 것으로 보고되고 있으나 선택도에 있어서는 최고치가 실험한 결과를 보면 약 90%에 불과한 것으로 기재되어 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 17> 본 발명은 목적은 선택도가 높고, 비활성화 속도가 느린, 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 전환하는 수소화 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- 8> 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 수소화 촉매는 팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 란타넘 함량이 0.035~5.2중량%(잔여 부분은 담체)인 것을 특징으로 한다.
- 3> 상기 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매는,
- > (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정;
- > (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 란타넘 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 란타넘을 담지시키는 공정; 및

- <22> (3) 상기 팔라듐과 란타넘이 담지된 담체(Pd-La 촉매)를 450~600℃의 수소와 접촉시켜 1~5 시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.
- <23> 이하, 각 단계별로 보다 상세하게 설명한다.
- <24> (1)은 팔라듐 촉매(Pd 촉매)를 제조하는 공정으로, 팔라듐 담지량은 최종적으로 0.05~2.0중량%가 되도록 한다.
- 25> 상기 Pd 촉매를 제조하는 방법은 공지된 방법으로, 이를테면, 담체(실리카, 이산화티탄, 알루미나)를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 원하는 팔라듐 담지량에 맞춰 투입하고, 상온에서 12시간 정도 교반한 후, 증류수로 몇 차례 세척한다. 이어서 세척된 촉매를 상온에서 진공 건조 시키고, 50~150℃에서 건조시킨 후, 400~600℃에서 1~5시간 공기 기류 하에서 소성하는 방법에 의해 제조된다.
- 26> (2)는 (1)에서 제조된 Pd 촉매에 란타넘(La)을 담지시켜 팔라듐 란타넘 촉매(Pd-La 촉매)를 제조하는 공정으로, 란타넘은 최종적으로 0.035~5.2중량%가 담지되도록 하는데 란타넘 화합물로는 이를테면, 란타넘나이트레이트하이드레이트를 사용한다.
- 27> 조촉매로 담지되는 란타넘은 500℃정도의 고온 환원 시 팔라듐과 강한 상호작용을 일으켜 촉매의 선택도를 높이는 역할을 하며, 란타넘을 담지시키는 방법은 (1) 단계의 팔라듐 촉매를 제조하는 방법과 본질적으로 다르지 않다.
- > (3) 단계는 상기 (2) 단계에서 제조된 Pd-La 촉매를 환원하는 공정으로, 450~600℃에서 1~5시간 동안 수행된다. 환원 단계를 거치면 란타넘의 일부가 팔라듐 표면으로 이동하여 팔라듐 표면을 부분적으로 덮어 촉매를 개질하는 것으로 해석된다.

<29> 상기한 방법으로 제조된 본 발명의 수소화 촉매는 아세틸렌이 함유된 에틸렌에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는데, 아세틸렌을 0.5~2.0중량% 함유하는 에틸렌의 경우에는, 30~120℃에서 400~2,400ml/(분)(그램 촉매)의 반응물 유속으로 접촉시킨다.

<30> 본 발명의 구성은 후술하는 실시예에 의해 더욱 명확해지고, 비교예와의 비교에서 그 효과가 입증될 것이다.

31> <실시예 1>

32> A. 팔라듐 촉매의 제조

33> 팔라듐 촉매는 공지된 방법에 의하여 제조하였다. 실리카(JRC-SIO-6, 일본 표준 촉매 협회 제 공, BET 표면적: 109m²/g) 20g을 0.33중량%의 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액 200ml에 넣고 12시간 동안 교반하여 팔라듐을 담지시킨 후, 진공 건조시켰다. 이어서, 100℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시키고, 300℃의 공기 기류 하에서 2시간 동안 소성한 결과, 팔라듐 함량이 1중량%인 팔라듐 촉매가 제조되었다.

4> B. 란타넘의 담지

5> 위에서 제조된 팔라듐 촉매에 2중량%의 란타넘나이트레이트하이드레이트 수용액 3ml를 사용하여 초기함침법(incipient wetness impregnation)으로 란타넘을 담지시킨 후, 100℃의 오븐에서 6시간 동안 건조시키고, 300℃ 공기 기류 하에서 2시간 동안 소성하였다.

> C. 환원

> 이어서, 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거하고, 500℃의 수소 기류 하에서 2시간 동안 환원한 결과, 란타넘/팔라듐 몰비가 1/1인 팔라듐-란타넘 촉매가 제조되었다.

<비교예 1>

- 실시예 1과 동일한 방법으로 팔라듐 촉매를 제조한 후(A 단계), 온도 300℃의 수소 기류 하에서 1시간 환원시켰다(C 단계). 즉, 란타늄을 담지시키지 않았다.

> <비교예 2-4>

- > 실시예 1과 동일한 방법으로 팔라듐 촉매의 제조하고(A), 란타늄을 담지시킨(B) 후, (C) 단계의 환원 공정을 300℃(비교예 2), 400℃(비교예 3), 450℃(비교예 4)에서 수행하였다. 제조된 촉매의 란타늄/팔라듐 몰비는 모두 1/1이다.

2> <실시예 2>

- 13> 흡착 실험을 통하여 일산화탄소 화학 흡착량과 흡착 경향을 조사하였다.
- 14> 상기 실시예 1과 비교예 1-4에서 제조된 촉매를 4ton/cm² 압력을 가하여 얇은 원판 형태로 만들어 진공 적외선 용기 안에 장착하고, 수소를 흘려주어 환원시켰다가 진공을 걸어 흡착된 수소를 제거하였다. 이어서 용기 온도를 25℃로 낮추고 일산화탄소를 흡착시켰다가 다시 진공을 걸어 기상의 일산화탄소를 제거하고 적외선 분광분석을 통하여 흡착량을 측정하였다. 상기 촉매들에 대한 일산화탄소 화학 흡착량과 흡착 경향을 하기 표 1에 기재하였다.

<45>

【표 1】

구분	촉매성분	환원온도(℃)	흡착량 (일산화탄소/ 팔라듐, 몰비율)	선형흡착/해리흡착
비교예 1	Pd	300	0.70	1.31
비교예 2	Pd-La	300	0.45	3.18
비교예 3	Pd-La	400	0.38	3.23
비교예 4	Pd-La	450	0.09	6.89
실시에 1	Pd-La	500	0.04	7.14

- <46> 란타넘이 담지되고 300℃에서 환원처리된 Pd-La 촉매(비교예 2)는 300℃에서 환원처리한 Pd 촉매(비교예 1)와 큰 차이가 없지만, 환원 온도가 높아지면서 흡착량이 감소하기 시작하여 450℃가 넘으면서 흡착량이 급격하게 감소하며 (비교예 4, 실시예 1), 해리 흡착량이 상대적으로 적어지고 선형 흡착량이 상대적으로 많아지는 것을 알 수 있다.
- <47> 일산화탄소 전체 흡착량은 감소하지만 선형 흡착한 일산화탄소 비율이 상대적으로 증가한다는 사실은 400℃ 이하에서 환원시킬 때는 팔라듐과 란타넘 사이에 상호인력이 존재하지 않다가 450℃가 넘으면 란타넘이 팔라듐 표면으로 이동하여 팔라듐 표면을 부분적으로 덮어 개질하기 때문인 것으로 해석되며 이러한 란타넘에 의한 Pd 표면의 개질효과는 500℃에서 제일 큼을 알 수 있다.
- <48> <실시에 3>
- <49> 실시예 1과 비교예 1-4에서 제조된 촉매를 사용하여 아세틸렌의 수소화 반응에 대한 에틸렌 선택도를 조사하였다.
- <50> A. 시료가스

아세틸렌 함량이 1.02 몰%인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스를 사용하였다.

B. 실험

- 촉매를 각각 0.03g씩 1/4인치 유리로 된 관형 반응기에 채우고, 시료가스와 수소를 혼합하여 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 (ml/분·그램 촉매)(Pd-La-Si 촉매처럼 정확한 유량을 기재해 주세요)으로 변화시키면서 통과시켰다. 수소는 몰 기준으로 아세틸렌의 2배를 공급하였고, 반응은 60℃에서 수행하였다.

> C. 결과

- > 아세틸렌 전환율과 에틸렌 선택도를 각각 하기 [수학식 1]과 [수학식 2]에 따라 계산하여 그 결과를 도 1에 기재하였다.

6> 【수학식 1】 아세틸렌 전환율 = $\Delta A/A_0$

57> 【수학식 2】 에틸렌 선택도 = $\Delta B/\Delta A = \Delta B/(\Delta B + \Delta C)$

- 58> 상기 식에서 A_0 = 아세틸렌의 초기 농도, ΔA = 아세틸렌의 변화량, ΔB = 에틸렌의 변화량, ΔC = 에탄의 변화량이다.

- 59> 환원공정을 300℃에서 수행한 Pd-La 촉매(비교예 2)와 400℃에서 수행한 Pd-La 촉매(비교예 3)는 에틸렌 선택도가 300℃에서 환원된 란타넘이 담지되지 않은 Pd 촉매(비교예 1)와 비슷하지만, 환원 온도가 450℃를 넘어서면서 에틸렌 선택도가 급격히 증가하여(비교예 4, 실시예 1) 500℃에서 환원공정을 수행한 촉매(실시예 1)는 에틸렌 선택도는 거의 98%까지 증가하였다. 한

국공개특허 제2000-0059743호에 기재된 티타늄이 담지된 Pd 촉매보다 에틸렌 선택도가 10%정도 증가한 것이다.

- 0> 500℃에서 환원시킨 Pd-La 촉매의 에틸렌 선택도가 높은 이유는 강한 금속-지지체 상호작용 (SMSI 현상)에 의해 팔라듐 표면이 란타늄에 의해 개질되어 많은 흡착점을 필요로 하는 에틸리딘 생성이 억제됨으로써 에탄 생성이 적어지고, 촉매 비활성화시키는 것으로 알려진 1,3-부타디엔의 생성이 억제되기 때문인 것으로 해석된다. 반면에 400℃ 이하에서 환원시킨 Pd-La 촉매(비교예 3, 4)의 에틸렌 선택도가 500℃에서 환원한 촉매(실시예 1)보다 낮은 것은 팔라듐 표면이 란타늄에 의해 충분히 개질되지 못했기 때문인 것으로 해석된다.

61> <실시예 4-7>

- 62> 란타늄/팔라듐 몰비를 0.5/1(실시예 4), 0.75/1(실시예 5), 1.5/1(실시예 6), 2/1(실시예 7)로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd-La 촉매를 제조하였다.

63> <실시예 8>

- 64> 란타늄 함량에 따른 반응성을 알아보기 위하여 실시예 1, 4-7 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 사용하여 실시예 3과 동일한 조건 하에서 아세틸렌의 수소화 반응을 수행하였으며, 그 결과로도 2에 도시하였다.
- 65> 란타늄 첨가량을 늘리면 에틸렌 선택도가 증가하다가 란타늄/팔라듐 몰비가 1/1(실시예 1)일 때 최고치를 보인 후, 다시 감소하여 2/1(실시예 7)일 때는 란타

음이 담지되지 않은 Pd촉매(비교예 1) 수준으로 감소하였다. 란타넘/팔라듐 몰비가 1/1 이하일 때(실시에 4, 5)는 환원온도가 충분히 높다 하더라도 란타넘이 팔라듐 표면을 효과적으로 변형시키지 못해 팔라듐의 촉매 성능에 큰 변화를 주지 못하고, 또한 란타넘/팔라듐 몰비가 1/1 이상일 때(실시에 6-7)는 란타넘이 팔라듐 표면을 너무 많이 변형시키기 때문에 오히려 팔라듐의 활성점을 크게 낮추는 것으로 해석된다. 그리고 촉매의 에틸렌 선택도를 향상시키는 최적의 란타넘 첨가량이 존재함을 알 수 있으며, 상기 공정 조건에서는 그 최적의 첨가량은 란타넘/팔라듐 몰비가 1/1(실시에 1)일 때임을 알 수 있다.

> <실시에 9>

- > 실시에 1과 비교예 1에서 제조된 촉매에 대하여 하기 반응조건에서 수소화 반응을 실시하여 촉매의 비활성화 특성을 조사하였다. (촉매가 비활성화되는 것을 빨리 관찰하기 위해 실시에 3 및 실시에 8보다 실험조건을 가혹하게 하였음)

8> A. 시료가스

- 9> 비활성화를 가속화시키기 위해 반응물은 아세틸렌 함량이 4.84%인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스를 사용하였다.

70> B. 실험

- 71> 촉매를 각각 0.05g씩 1/4인치 유리로 된 관형 반응기에 채우고, 시료가스와 수소를 혼합하여 공간속도 400ml/(분·그램 촉매)로 통과시켰다. 수소는 수소/아세틸렌 몰비 1/1로 하여 공급하였고, 반응은 90℃에서 수행하였다.

<72> C. 결과

3> 결과를 도 3에 기재하였다. 전환율의 감소를 전환된 아세틸렌의 양을 기준으로 나타내었고, 전환율이 감소되는 정도를 비교하기 위해 전환율을 초기 전환율로 나누어 표시하였다. 500℃에서 환원시킨 Pd-La 촉매(실시에 1)가 300℃에서 환원시킨 Pd 촉매(비교예 1)보다 전환율이 감소하는 정도가 작았다.

4> 또한 그린 오일 생성량에 있어서도, 아래 표 2에서 보는 바와 같이, 500℃에서 환원시킨 Pd-La 촉매(실시에 1)가 300℃에서 환원시킨 Pd 촉매(비교예 1)보다 적음을 알 수 있다. 이는 상기 실시예 2에서도 설명한 바와 같이, 고온에서 환원시키면 팔라듐 표면이 란타넘에 의해 효과적으로 개질되어 촉매를 비활성화시키는 1,3-부타디엔의 생성이 억제되기 때문인 것으로 해석된다.

75> 【표 2】

구분	비활성화된 촉매 중 그린오일의 무게 (%)
실시에 1	41.1 %
비교예 1	55.5 %

【발명의 효과】

76> 본 발명에 의하면, 넓은 범위의 전환율에서 상당히 높은 선택도를 가지며, 그린 오일이 적게 생성되어 비활성화되는 속도가 느린, 아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 Pd-La 촉매가 제공된다. 따라서 촉매를 재생하기 위하여 공정을 중단(shut down)하는 횟수가 줄어들게 되므로 경제적이다.



0030018888

【특허청구범위】

【청구항 1】

팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 란타넘 함량이 0.035~5.2중량% (잔여 부분은 담체) 인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스에서 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매.

【청구항 2】

(1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정;

(2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 란타넘 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 란타넘을 담지시키는 공정; 및

(3) 상기 팔라듐과 란타넘이 담지된 담체(Pd-La 촉매)를 450~600℃의 수소와 접촉시켜 1~5 시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 에틸렌-아세틸렌 혼합가스에서 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조방법.

【청구항 3】

제2항 또는 제3항에 있어서, 란타넘 화합물로 란타넘나이트레이트하이드레이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조방법.

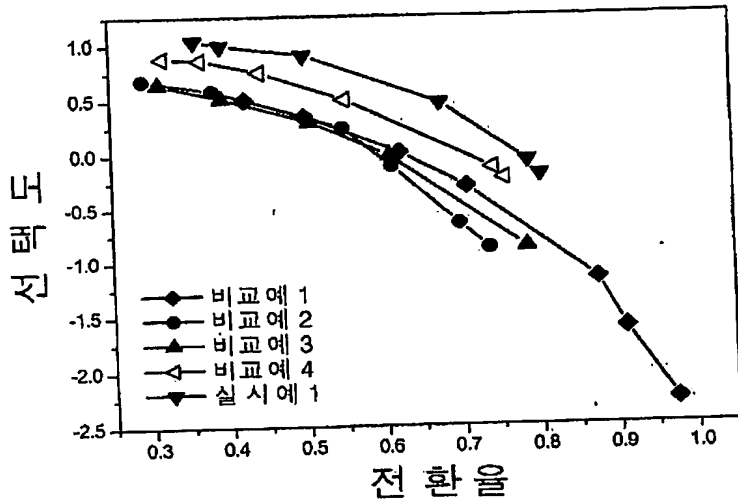
【청구항 4】

제1항의 촉매를 아세틸렌 함량이 0.5~2.0중량% 인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스와 30~120℃에서, 반응물 유속 200~2,500ml/(분)(그램 촉매)로 접촉시켜 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 방법.

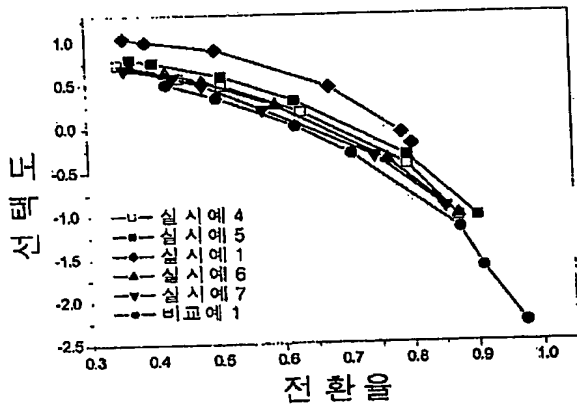
0030018888

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

